

特開平11-329732 (43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int. Cl. ⁸	H 0 5 B 33/14	F I
	C 0 9 K 11/08	
登録記号	6 1 0	H 0 5 B 33/14
	6 5 5	

著者請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平10-138830	(71) 出願人	000063193 凸版印刷株式会社
(22) 公開日	平成10年(1998) 5 月20 日	(72) 発明者	伊藤 祐一 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 伊藤 祐一
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 甲斐 寛彦
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 緒 祐一
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

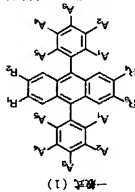
(54) 【発明の名称】 有機導電性色素子

【要約】

【課題】新規な青色発光材料を用いた有機導電性色素子を提供する。

【解決手段】化1の化合物は耐熱性の高い非晶質で透明な膜を形成でき、強い青色蛍光を発する。

【化1】



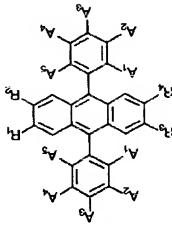
(式中、R₁ から R₄ の基の一つ以上がアルキル基、アリコキシ基、シアル基、またはトリオロメチル基から選ばれる置換基であり、A₁ から A₆ の基のうち少なく

【請求項の範囲】

【請求項1】 基板と、前記基板上に配置され対向する電極と、前記電極対向間に設けられ、少なくとも有機発光層を含む有機層媒体中に下記一般式(1)に示す化合物を含有することを特徴とする有機薄膜EL素子。

【化1】

一般式(1)

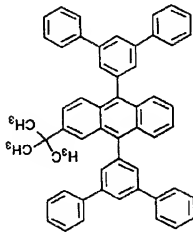


(式中、R₁からR₈の基の二つ以上がアルキル基、アリキシル基、シロキシル基、またはトリオロメチル基から選ばれる置換基であり、Ar₁からAr₈の基のうち少なくとも一つ以上がフェニル基、シリアルミノフェニル基、チロチル基等のアリール基、またはアリール置換オキシシリル基からなる置換基である。)

【請求項2】 化合物が下記化学式(1)に示す化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機薄膜EL素子。

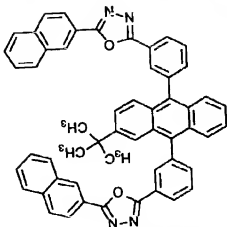
【化2】

化学式(1)



子。
【化3】

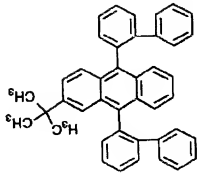
化学式(2)



【請求項4】 化合物が下記化学式(3)に示す化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機薄膜EL素子。

【化4】

化学式(3)



【発明の詳細な説明】

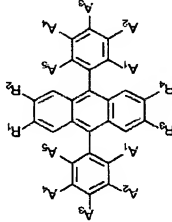
【0001】

【発明】本発明は、有機薄膜EL素子に係り、より詳細には、青色発光有機薄膜EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機薄膜EL素子は、イーストマン・コダック社のW. Tangらにより開発され、特開昭59-194393号公報、特開昭63-26462号公報、特開昭63-29569号公報、特開平6-172751号公報、特開平6-198378号公報、フツライト・メタシックス12号第913頁(1987年)、及びジャーナル・オブ・フツライト・メタシックス第65巻第9号第3610頁(1989年)、フツライト・メタシックス・レター第70巻第2

【0019】(式中、 R_1 から R_4 の基の一つ以上がア



一般式 (1)

【0001】以上のようにより構成される有機発光EL素子も行われる。

【0002】以上のように構成される有機発光EL素子において、通常、10V以上の直流低電圧を印加する。これにより、発光層に正孔と電子とが注入され、それら両者が結合することにより10000cd/m²以上の輝度を得ることが出来る。

【0003】以上より、本発明は、発光層に下層を形成し、発光層の厚さを減少し、青色発光層を形成し、有機発光EL素子を提供することを目的とする。

【0004】本発明は、有機発光EL素子を提供すること、下記一般式(1)に示す有機発光化合物を有機層媒体中に、下層一般式(2)に示す有機発光化合物を含有することを特徴とする有機発光EL素子を提供する。

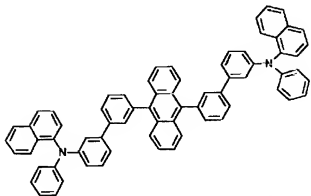
[illegible]

【0029】これら図1～図4に示す有機薄膜EL素子は、正孔注入輸送層及び有機発光層及び有機電子輸送層の少なくとも一方に、上記一般式(1)に示す化合物を含有している。

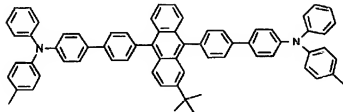
【0030】以下に、上記一般式(1)に示す化合物について説明する。上記一般式(1)に示す化合物において、 R_1 から R_4 の基は結晶化を妨げる目的で置換され、少なくとも一つ以上がアルキル基、アルコキシ基、シロキシ基、トリフルオロメチル基から選ばれる。 A_1 から A_6 の基は、少なくとも一つ以上がフェニル基、シロリール基、ノフェニル基、サフラル基等のアリール基、またはアリール置換オキサシロノール基となる置換基から選ばれる。

【0031】 R_1 から R_4 に用いられるアルキル基、アロキシ基等のアリール基は、置換基となる置換基から選ばれる。

化学式(7)



化学式(8)

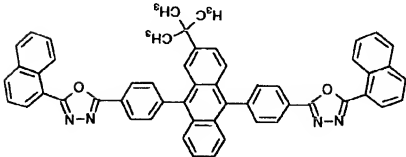


【0035】また、 A_1 ～ A_6 にオキサシロノール基を含有する上記一般式(1)に示す化合物の例として、化学式(2)で示す化合物はTgが147℃であり、同様に結晶化し難く、強い青色蛍光を有する蒸着膜が形成できる。その他、下記化学式(9)～(11)に示す化合物を挙げることができ、同様に結晶化し難く、強い青色蛍光を有する蒸着膜が形成できる。

【0036】

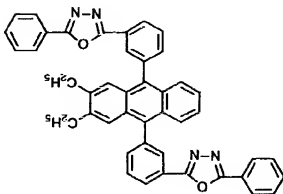
【化9】

化学式(9)

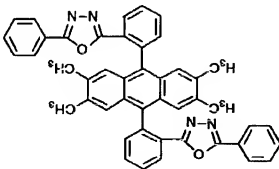


【化10】

化学式(10)



化学式(11)



【0038】化学式(3)に示す化合物はTg74℃で室温で同様に結晶化し難く、強い青色蛍光を有する蒸着膜が形成できる。このように、これら一般(1)に示す化合物は、融点及びTgが高いため、素子の作製時の熱や駆動時生じる熱に耐えられても、隣接する有機薄膜との混合や、結晶化は生じ難い。すなわち、良好な耐熱性を有する有機薄膜を形成することができるのである。

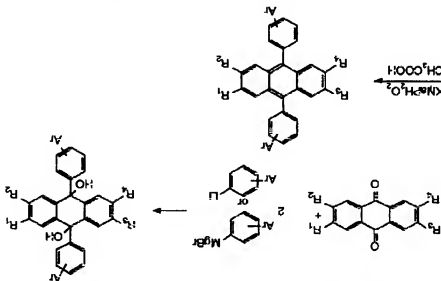
【0039】上記一般式(1)に示す化合物は、青色発光体であるアノトラセネ環の9、10位に耐熱性が高く

剛直なフェニル基、ターフェニル基、電子輸送性の高いシリールオキシシリanol誘導体や正孔輸送性の高いシリールアルキル基を置換基として有する分子構造を有している。そのため、耐熱性が高く、分子形状が立体的には結晶化し、平滑な蒸着膜は得られないが、この化合物を用いて成膜した場合は、平滑なアノトラセネ膜となり、かつ、形成された膜は結晶化が生じ難い。【0040】したがって、上記一般式(1)に示す化合

物を青色発光材料として用いられ、耐熱性が高く結晶化が生じにくい、すなわち、電気的短絡が生じにくい、有機薄層EL素子に用いられる青色有機薄層EL素子を作

製することが可能となるのである。
【0041】なお、上記一般式(1)に示す化合物は、

化学反応式(1)



【0044】また、これら化合物からなる有機薄膜は、真空蒸着法以外にも、単独または樹脂/インターミナリ層と混合してスピンコート法、チート法、ロールコート法等の方法を用いて形成することもできる。

【0045】以下、本発明の有機薄膜EL素子について、より詳細に説明する。本発明の有機薄膜EL素子では、半透明電極、半透明電極、及び透明電極として、不透明電極、半透明電極、及び透明電極を構成する材料として、金、プラチナ、ニッケル等の金属やそれらを含む合金や炭化珪素、シリコン、窒化シリコン等の半導体材料を挙げることができる。

【0046】この絶縁性基板の上に隔層として形成される電極としては、透明絶縁性基板を挙げることができる。等々の透明絶縁性基板を挙げることができる。

【0047】また、半透明電極としては、金やプラチナ、シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン等の半導体材料を挙げることができる。また、透明電極として、金やプラチナ、シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン等の半導体材料を挙げることができる。また、透明電極として、金やプラチナ、シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン等の半導体材料を挙げることができる。

【0048】また、透明電極として、金やプラチナ、シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン等の半導体材料を挙げることができる。また、透明電極として、金やプラチナ、シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン等の半導体材料を挙げることができる。

【0042】
【化11】

下記化学反応式(1)に示すようにして合成することができる。

【0043】(式中、R₁、R₂は、上記一般式(1)と同様であり、Ar₁は、一般式(1)中のAr₁からAr₆の芳香族置換基を示している。)

【0044】また、これら化合物からなる有機薄膜は、真空蒸着法以外にも、単独または樹脂/インターミナリ層と混合してスピンコート法、チート法、ロールコート法等の方法を用いて形成することもできる。

【0045】以下、本発明の有機薄膜EL素子について、より詳細に説明する。本発明の有機薄膜EL素子では、半透明電極、半透明電極、及び透明電極として、不透明電極、半透明電極、及び透明電極を構成する材料として、金、プラチナ、ニッケル等の金属やそれらを含む合金や炭化珪素、シリコン、窒化シリコン等の半導体材料を挙げることができる。

【0046】この絶縁性基板の上に隔層として形成される電極としては、透明絶縁性基板を挙げることができる。等々の透明絶縁性基板を挙げることができる。

【0047】また、半透明電極としては、金やプラチナ、シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン等の半導体材料を挙げることができる。また、透明電極として、金やプラチナ、シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン等の半導体材料を挙げることができる。

【0048】また、透明電極として、金やプラチナ、シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン等の半導体材料を挙げることができる。また、透明電極として、金やプラチナ、シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン等の半導体材料を挙げることができる。

【0049】また、この基板面から表示を行う場合、透明電極または半透明電極とした場合、この基板面から表示を行うことができる。この場合、透明絶縁性基板の少なくとも一方の面に、コンダクタや樹脂層を形成し、着色してもよく、円偏光フィルム、多層膜反射防止フィルム、紫外線吸収フィルム、RGBカラーフィルム、蛍光波長変換フィルム、及びシリコンカーボン等を設けてもよい。

【0049】また、この基板面から表示を行う場合、透明電極または半透明電極とした場合、この基板面から表示を行うことができる。この場合、透明絶縁性基板の少なくとも一方の面に、コンダクタや樹脂層を形成し、着色してもよく、円偏光フィルム、多層膜反射防止フィルム、紫外線吸収フィルム、RGBカラーフィルム、蛍光波長変換フィルム、及びシリコンカーボン等を設けてもよい。

【0050】低抵抗化のために、銀、銅、及び銀と銅との合金からなる10nm程度の厚さの層を、ITO、シリコン、窒化シリコン等の半導体材料を挙げることができる。

【0051】なお、上述の透明電極を用いた有機薄膜EL素子を、単純なシリコン駆動システムとして用いる場合、透明電極のライオンに接して、Cu、Al等の低抵抗率金属からなる金属バンプを設け、より低抵抗化を必要とする。

【0052】本発明の有機薄膜EL素子において、正孔

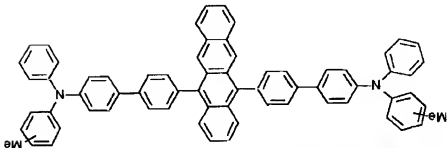
注入輸送層に用いられる材料としては、既知の芳香族第3主成分となる正孔輸送材料、C₆₀、塩素化銅クロシニン、チトラ（トーマリル）銅クロシニン等の芳香族クロシニン2類及び無金属クロシニン等、キナクリドン、N、N'-ジメチルキナクリドン等の低分子正孔注入輸送材料、ポリ（フラーレン）ピレン（1）及びポリニリニ等の高分子正孔輸送材料、及びその炭素の正孔注入輸送材料を挙げることができる。また、一般式（1）で表す化合物を正孔注入輸送層として用いることができる。

【0053】本発明の有機導電性正孔注入輸送層は、各層間の密着性の向上、素子の劣化防止、及び色調の調整、低電圧駆動化の目的で、上述のように、正孔注入輸送材料からなる複数の膜が積層された積層構造であつてもよい。

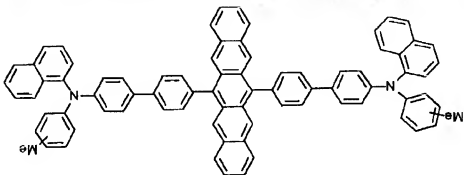
【0054】正孔注入輸送層の積層数に特に制限はないが、種類の異なる正孔注入輸送材料同士を混合、または注入輸送材料からなる複数の膜が積層された積層構造で正孔注入輸送層の目的で、上述のように、正孔注入輸送層の向上、素子の劣化防止、及び色調の調整、低電圧駆動化の目的で、上述のように、正孔注入輸送材料からなる複数の膜が積層された積層構造で、または他の正孔注入輸送材料や有機発光材料、樹脂で、または他の正孔注入輸送材料以外の正孔注入輸送層（1）で表す化合物を有機発光層以外の正孔注入輸送層（1）で表す化合物と混合して用いることもできる。バインダーと混合して用いることもできる。一般式（1）で表す化合物を有機発光層以外の正孔注入輸送層（1）で表す化合物と混合して用いることもできる。

【0055】本発明の有機導電性正孔注入輸送層において、有機発光層に用いる材料は一般式（1）で表す化合物を単独で、または他の正孔注入輸送材料や有機発光材料、樹脂で、または他の正孔注入輸送材料以外の正孔注入輸送層（1）で表す化合物を有機発光層以外の正孔注入輸送層（1）で表す化合物と混合して用いることもできる。

【0056】正孔注入輸送層（1）で表す化合物やバインダー以外の化学式（12）～（13）で示す化合物やA19等の有機発光材料で発光層を構成することもできる。



【化12】



化学式（13）

【0057】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0058】この有機発光層は、単層構造においても、積層構造においても、100nm以下であることが好ま

い。

また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0059】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0060】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0061】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0062】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0063】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0064】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0065】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0066】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0067】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0068】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0069】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0070】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0071】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0072】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0073】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0074】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0075】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0076】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0077】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0078】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0079】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0080】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0081】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0082】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0083】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0084】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0085】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0086】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0087】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0088】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0089】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0090】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0091】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0092】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0093】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0094】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0095】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0096】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0097】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0098】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0099】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

【0100】また、有機発光層を、種類の異なる有機発光材料からなる複数の膜を積層した積層構造としてもよい。

[illegible][illegible]

物の組成比から示されていることもある)。M₁F₂、Li₁F、BaF₂、AlF₃等のフッ化物を挙げることができる。

【0075】封止層は、これら材料を、蒸着法、反応性溶法、CVD法、スパッタリング法、及びイオンプラーク法等の方法により、単体または混合化して、

形成される。

【0076】さらに、このE₁素子中の水素気分の進入を防止するために、ハニカムシート等により素子を

封止する。また、ガラス板等の封止板を素子の有機

質中で密封するか、ガラス板等の封止板と素子の有機

質層が形成された面に配置し、ガラス板と素子との間

隙を、市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接

着剤、シリコンペースト接着剤、架橋エチレン酢酸ビニル

重合体接着剤、シリコン樹脂等の接着剤を用いる。及び低融点ガラス

等の接着材料で封止することが好ましい。

【0077】封止板として、上述のガラス板の他に、

金銀板及びフラスコ板等を用いることができる。ま

た、接着材料中に、シリカゲルやセオライト、酸化シリ

カ等の乾燥剤を混合することができ、封止層表面や、

封止板の有機発光層間の面に、シリカゲル、セオライト

と、及びカルシウム、酸化シリカ等の乾燥剤や、アルカ

リ剤の層を形成してもよい。

【0078】以上のように構成される本発明の有機発光

素子は、正極と有機発光層を正して直流電圧を印

加することにより発光するが、交流電圧を印加した場合

でも正孔注入輸送層側に正の電圧が印加されている間も

発光する。

【0079】また、本発明の有機発光素子を、基板

上に2つ並列に配列することにより、文字や画像を表示

することが可能な複素型ディスプレイを形成することがで

【0080】さらに、赤、青、緑の3色の発光素子を2

次元的に配列する。即ち、白色発光素子とカラー

ディスプレイを用いることにより、カラーディスプレイ化が

可能となる。また、上記一般式(1)に示す化合物を有

機発光層の有機発光体として用いる場合は、青から緑、

及び青から赤に変換する。蛍光変換プロセスを配列する

ことにより、カラーディスプレイ化が可能となる。

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

<実施例1>まず、透明絶縁性の基板として厚さ1.1

mmの青板ガラスを用い、このガラス板上に、スパッタ

リング法により厚さ2.0mmの1T膜を層間として

形成した。この1T膜が形成されたガラス板を水洗及

び洗浄を施した後、真空蒸着法により、厚さ1.0nm

の第1正孔注入輸送層を成膜した。

【0082】次に、この第1正孔注入輸送層上に、α-

NPDを真空蒸着法により厚さ40nmで第2正孔注入

輸送層を成膜し、この第2正孔注入輸送層上に、上記化

学式(1)に示す化合物を用いて、真空蒸着法により厚

さ45nmで有機発光層を成膜した。さらに有機電極

送層(6)としてAlqを厚さ5nm蒸着し、その上面に絶

縁層(7)としてAlを200nm蒸着した。最後に、封

止層(5)としてAlを200nm蒸着した。5nm蒸着し、障

子注入層(17)としてLiFを0.5nm蒸着し、障

板(7)としてAlを200nm蒸着した。最後に、封

止層(5)としてAlを200nm蒸着した。5nm蒸着し、障

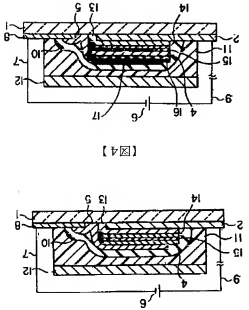
子注入層(17)としてLiFを0.5nm蒸着し、障

板(7)としてAlを200nm蒸着した。最後に、封

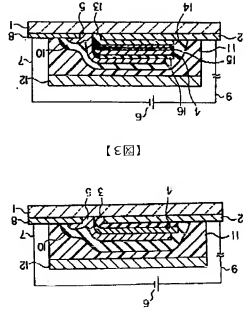
止層(5)としてAlを200nm蒸着した。5nm蒸着し、障

子注入層(17)としてLiFを0.5nm蒸着し、障

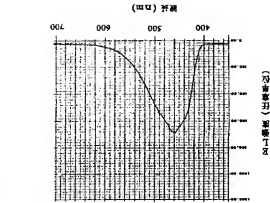
- 【図6】本発明の有機薄膜EL素子のEL素子部を
示す説明図である。
- 【図1】…基板
 (2) …電極
 (3) …正孔注入輸送層
 (4) …有機発光層
 (5) …電極
 (6) …電源
 (7) …配線
- 【符号の説明】
 (11) …封止層
 (10) …接合性材料
 (12) …封止板
 (13) …第1の正孔注入輸送層
 (14) …第2の正孔注入輸送層
 (15) …第3の正孔注入輸送層
 (16) …電子輸送層
 (17) …電子注入層



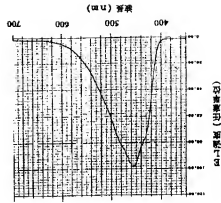
【図2】



【図3】



【図6】



【図5】